

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

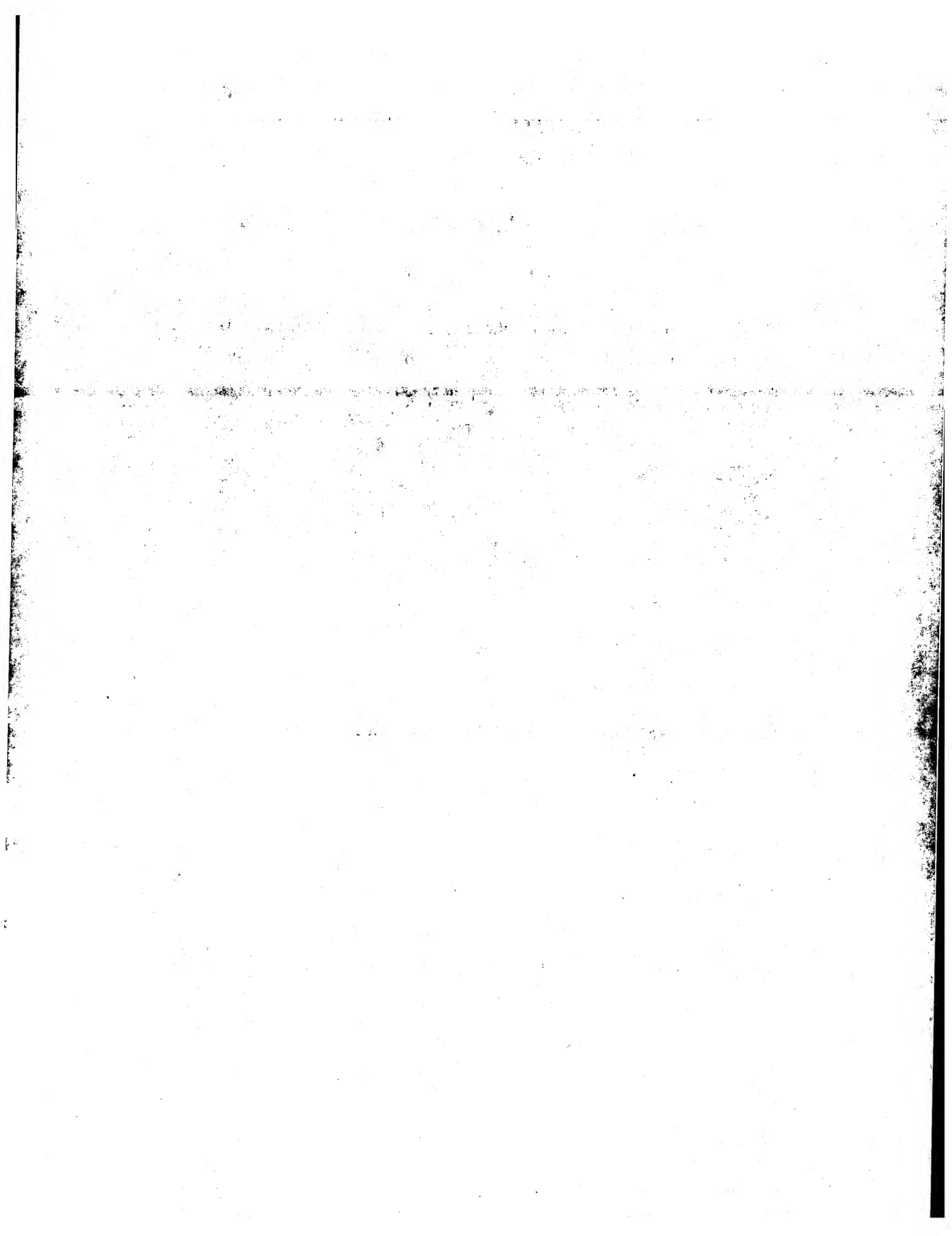
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



STN Karlsruhe

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1975-69034W [42] WPIDS
 TITLE: Silicon monocrystal rods with uniform antimony doping -
 by drawing with programme pressure reduction to improve
 yield.
 DERWENT CLASS: L03 U11
 PATENT ASSIGNEE(S): (SIEI) SIEMENS AG
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 1644009	B	19751009	(197542)*				<--

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1967-1644009 19670621

INT. PATENT CLASSIF.: B01J017-18

BASIC ABSTRACT:

DE 1644009 B UPAB: 19930831

Si monocrystal rods with homogeneous Sb doping over the entire length of the rod are produced by drawing from the melt, from which part of the Sb evaporates during crystal growth. Drawing is carried out in an evacuated reactor in a protective gas atmos. and the pressure is reduced from 10 torr initially to 3 torr, as in parent patent, the pressure being reduced in stages and programmed so that the dopant evapn. rate varies in such a way that the dopant concn. in the drawn crystal remains almost constant. Used for the prodn. of substrate crystals for epitaxy.

The yield is greatly improved, since homogeneous doping is obtd. over 80% of the length of the rod.

FILE SEGMENT: CPI EPI
 FIELD AVAILABILITY: AB
 MANUAL CODES: CPI: L03-D02C

L5 1 (DE0001644009)/PN,APPS

E1 THROUGH E1 ASSIGNED

L6 0 DE1967-1644009/APPS
 (DE67-1644009/AP,PRN)

L7 0 DE1967-1644009/APPS
 (DE67-1644009/AP,PRN,RLN)

L8 0 DE1967-1644009/APPS
 (DE67-1644009/APPS)

L9 1 (DE0001644009)/PN,APPS AND AB/FA

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 ACCESSION NUMBER: 1975-69034W [42] WPIDS
 TITLE: Silicon monocrystal rods with uniform antimony doping -
 by drawing with programme pressure reduction to improve
 yield.
 DERWENT CLASS: L03 U11
 PATENT ASSIGNEE(S): (SIEI) SIEMENS AG
 COUNTRY COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

STN Karlsruhe

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 1644009	B	19751009	(197542)*				

<--

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1967-1644009 19670621

INT. PATENT CLASSIF.: B01J017-18

BASIC ABSTRACT:

DE 1644009 B UPAB: 19930831

Si monocrystal rods with homogeneous Sb doping over the entire length of the rod are produced by drawing from the melt, from which part of the Sb evaporates during crystal growth. Drawing is carried out in an evacuated reactor in a protective gas atmos. and the pressure is reduced from 10 torr initially to 3 torr, as in parent patent, the pressure being reduced in stages and programmed so that the dopant evapn. rate varies in such a way that the dopant concn. in the drawn crystal remains almost constant. Used for the prodn. of substrate crystals for epitaxy.

The yield is greatly improved, since homogeneous doping is obtd. over 80% of the length of the rod.

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: L03-D02C

(51)

Int. Cl.:

B 01 j, 17/18

(3)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 g, 17/18

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 644 009

Aktenzeichen: P 16 44 009.8 (S 110434)

Anmeldetag: 21. Juni 1967Offenlegungstag: 24. September 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen stabförmiger Siliciumeinkristalle mit homogener Antimondotierung

(61)

Zusatz zu: 1 544 292

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Kappelmeyer, Dipl.-Ing. Rudolf, 8024 Oberhaching;
Kellerbauer, Max-Hugo, 8000 München

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 25. 5. 1969

DT 1 644 009

1644009

15 JULI 1969

WITTENBERG & CO. GMBH

Berlin und München

München 2.

Wittelsbacherplatz 2

PA 67/2515

Verfahren zum Herstellen stabförmiger Siliciumeinkristalle
mit homogener Antimondotierung

Zusatz zum Patent (Pat.Anm. S 104 258 IVc/12g;
uns.AZ.: PA 66/2559)

Das Hauptpatent (Pat.Anm. S 104 258 IVc/12g; PA 66/2559)
bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen stabförmiger Sili-
ciumeinkristalle mit über die gesamte Stablänge homogener Antimon-
dotierung durch Ziehen

009839/1678

- 2 -

aus der Schmelze, bei dem der Einkristall mittels eines Keimkristalls aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze entsprechend gewählten Antimongehalts gezogen wird, wobei während des Kristallwachstums ein Teil des in der Schmelze befindlichen Antimons verdampft wird und der Zichvorgang in einem evakuierbaren Reaktionsgefäß in einer Schutzgasatmosphäre bei vermindertem Druck durchgeführt wird.

Die formale Beziehung für den Verlauf der Störstellenkonzentration längs eines tiegelgezogenen Kristalls unter Berücksichtigung der Abdampfung lautet:

$$C_x = k \cdot C_0 (1-x)^k + \frac{0 \cdot g \cdot R \cdot \delta}{2} - 1$$

Dabei bedeutet

k = Verteilungskoeffizient,

0 = freie Oberfläche der Siliciumschmelze (= abdampfende Oberfläche),

g = Abdampfkoeffizient des Störstellenstoffes (Antimon) aus der Schmelze,

R = Kristallwachstumsgeschwindigkeit (sec./g),

δ = Dichte der Siliciumschmelze,

C_x = Störstellenkonzentration an der Stelle x (x = Ortskoordinate).

Die Bedingungsgleichung für $C_x = \text{konst.}$ lautet:

$$k + \frac{0 \cdot g \cdot R \cdot \delta}{2} - 1 = \text{Null.}$$

Infolge der technischen Gegebenheiten beim Kristallziehen bleiben die Faktoren O (= freie Oberfläche der Siliciumschmelze) und R (= Kristallwachstumsgeschwindigkeit) während des Ziehvorgangs nicht immer konstant, d.h. C_x bleibt nicht konstant. Die Erfindung lehrt, daß der Abdampfkoeffizient g des Störstellenstoffes vom Rezipientendruck abhängig ist. Durch eine geeignete Programmierung des Rezipientendruckes und damit des Abdampfkoeffizienten g kann die Bedingungsgleichung

$$k + \frac{0 \cdot g \cdot R \cdot \delta}{2} - 1 = \text{Null}$$

für das Kristallziehen aus dem Tiegel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ortsunabhängig gemacht werden. Das wird dadurch erreicht, daß durch programmiertes schrittweises Absenken des Druckes im Reaktionsgefäß während des Ziehvorganges die Abdampfrate der Dotierung so geändert wird, daß die Störstellenkonzentration im gezogenen Kristall nahezu konstant bleibt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es, 80 % der Länge eines Siliciumeinkristallstabes mit homogener Dotation herzustellen.

Das Wesen des Erfindungsgedankens soll durch das in der Zeichnung in Fig. 1 dargestellte Kurvendiagramm noch weiter erläutert werden. In diesem Diagramm wird die Kompensation des Abfalls des spezifischen Widerstandes durch das Absenken des Druckes während des Ziehvorgangs dargestellt. Dabei ist als Ordinate die Widerstandsänderung ϱ/ϱ_0 , bezogen auf den Anfangswert ϱ_0 , eingetragen, während die Abszisse den Anteil an kristallisierter Schmelze in %, also die Länge des bereits gezogenen Stabes, darstellt. Zur Veranschaulichung des Kurvenverlaufes sind in der Figur 1 drei Kurven mit gleichem Ausgangswert des spezifischen Widerstandes, aber unterschiedlichen Ziehbedingungen, also mit verschieden eingestellten Abdampfkoefizienten, dargestellt:

- Kurve 1: Theoretische Kurve, berechnet mit einem Verteilungskoeffizienten $k_0 = 0,023$ (Antimon im Silicium),
- Kurve 2: Siliciumeinkristallstab, gezogen bei 760 Torr,
- Kurve 3: Siliciumeinkristallstab, gezogen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Berücksichtigung der Abdampftrate (nach Gleichung) bei 10 Torr und 7 Torr.

Vergleicht man die Kurven 1 und 2 (bisher übliche Verfahren) mit der dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeordneten Kurve 3, so ist deutlich zu erkennen, daß durch eine Programmierung des Rezipientendruckes während des Ziehprozesses die Abdampftrate des Antimons und damit der Widerstandsverlauf beeinflußt werden kann. Durch das Verfahren nach der Lehre der Erfindung läßt sich die Ausbeute an für die Weiterverarbeitung zu Halbleiterbauelementen brauchbarem Kristallmaterial gegenüber den bisher bekannten Verfahren erheblich verbessern. Die so hergestellten Siliciumeinkristalle sind wegen ihres konstanten spezifischen Widerstandes über nahezu die gesamte Stablänge in besonders vorteilhafter Weise für die Herstellung von Trägerkristallen für epitaktische Aufwachsschichten geeignet, da durch die gleiche Dotierungskonzentration aller Kristallscheiben größere Streuungen der elektrischen Parameter der daraus gefertigten Halbleiterbauelemente vermieden werden können.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehene Apparatur ist aus Fig. 2 ersichtlich.

In einem Reaktionsgefäß 10 befindet sich ein Keimkristall 1, der mittels einer Halterung 2 mit einer in der Figur nicht mehr dargestellten Antriebsvorrichtung verbunden ist. Die Verbindung zwischen der Halterung 2 und der Antriebsvor-

richtung wird dabei durch ein Zwischenglied 3 hergestellt. Durch diese Antriebsvorrichtung kann der Keimkristall 1 zusammen mit dem daran anwachsenden einkristallinen Siliciumstab 4 in Rotation um seine Längsachse versetzt und nach Maßgabe des Kristallwachstums nach oben aus der Schmelze 5, die sich in einem Quarztiegel 6 befindet, gezogen werden. Der Quarztiegel 6 ist innerhalb eines Graphittiegels 7 angeordnet, der durch die außerhalb des Reaktionsgefäßes 10 befindliche Hochfrequenzspule 8 aufgeheizt wird, wobei deren Heizwirkung durch den Energiekonzentrator 9 verstärkt wird. Außerdem wird der Quarztiegel 6 seinerseits durch Wärmeübergang vom Graphittiegel 7 beheizt. Die Temperatur der Schmelze wird mittels des Pt/Pt-Rh-Thermoelements 11, das in einem Schutzrohr 12 aus Aluminiumoxid oder Quarz untergebracht ist, oder durch Messung der HF-Leistung der HF-Spule, bestimmt. Das Thermoelement 11 kann mit einem in der Figur nicht dargestellten Regelkreis zur Steuerung der Energiezufuhr und damit zur Einstellung der Schmelztemperatur verbunden werden. Den unteren Abschluß des Reaktionsgefäßes 10 bildet die Bodenplatte 13, durch die die rohrförmige Tiegelhalterung 14 und die stabförmige Halterung 15 für den Energiekonzentrator 9 gasdicht hindurchgeführt sind. Außerdem ist ein Einlaßstutzen 16 vorgesehen, durch den das Schutzgas, z.B. Argon, das einem Vorratsgefäß 17 entnommen wird, über das

Dosierventil 18 in das Reaktionsgefäß 10 eingeleitet wird. Als oberer Abschluß für das Reaktionsgefäß 10 ist ein mit einem Kühlmantel 19 versehenes Kopfteil 20 vorgesehen. Der Zu- bzw. Abfluß des Kühlwassers erfolgt über die Stutzen 21 und 22. Durch das Kopfteil 20 ist die Stabhalterung 2, die mit dem Verbindungsglied 3 gekoppelt ist, hindurchgeführt. Zur Abdichtung des Reaktionsgefäßes sind außerdem die Dichtungen 23 und 24 vorgesehen. Der Unterdruck im Reaktionsgefäß wird durch das aus der Diffusionspumpe 25 und der Vorpumpe 26 bestehende Pumpaggregat erzeugt. In die Pumpleitungen ist außerdem der Ventilblock 27 eingebaut. Die Druckmessung wird mittels des Manometers 28 und des Penningmeßrohres 29 vorgenommen.

Zunächst wird das Silicium bei vermindertem Druck, z.B. bei 10^{-5} Torr, geschmolzen. Die Schmelztemperatur beträgt etwa 1400 bis 1450° C. Dann wird die Temperatur der Schmelze so weit abgesenkt, daß das Schmelzgut gerade noch flüssig bleibt. Danach wird aus dem Vorratsgefäß Argon in das Reaktionsgefäß eingeleitet und der Gasdruck im Gefäß auf etwa 500 bis 760 Torr eingestellt. Nach dem Eintauchen und Anschmelzen des Keimkristalls wird mit dem Ziehen des Kristalls begonnen. Das als Dotiermaterial dienende Antimon wird vor oder nach dem Eintauchen des Keimkristalls in kleinen Stücken, z.B. in Kugeln, gleichen Gewichts, in die

Siliciumschmelze geworfen. Aus dieser antimon-dotierten Schmelze wird nun der mit einer Umdrehungszahl von etwa 10 bis 100 UpM, vorzugsweise etwa 50 UpM, um seine Längsachse rotierende Kristall gezogen. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt dabei etwa 1 bis 3 mm pro Minute. Danach wird der Gasdruck im Reaktionsgefäß auf einen Wert von etwa 10 Torr eingestellt. Dieser Wert wird durch programmiertes, schrittweises Absenken so verändert, daß er nach einer halben Stablänge (50 % der kristallisierten Schmelze) etwa 7 Torr erreicht hat. Die zweite Hälfte des Kristallstabes wird dann bei einem Argondruck von etwa 7 Torr aus der Schmelze gezogen.

3 Patentansprüche

2 Figuren

009839/1678

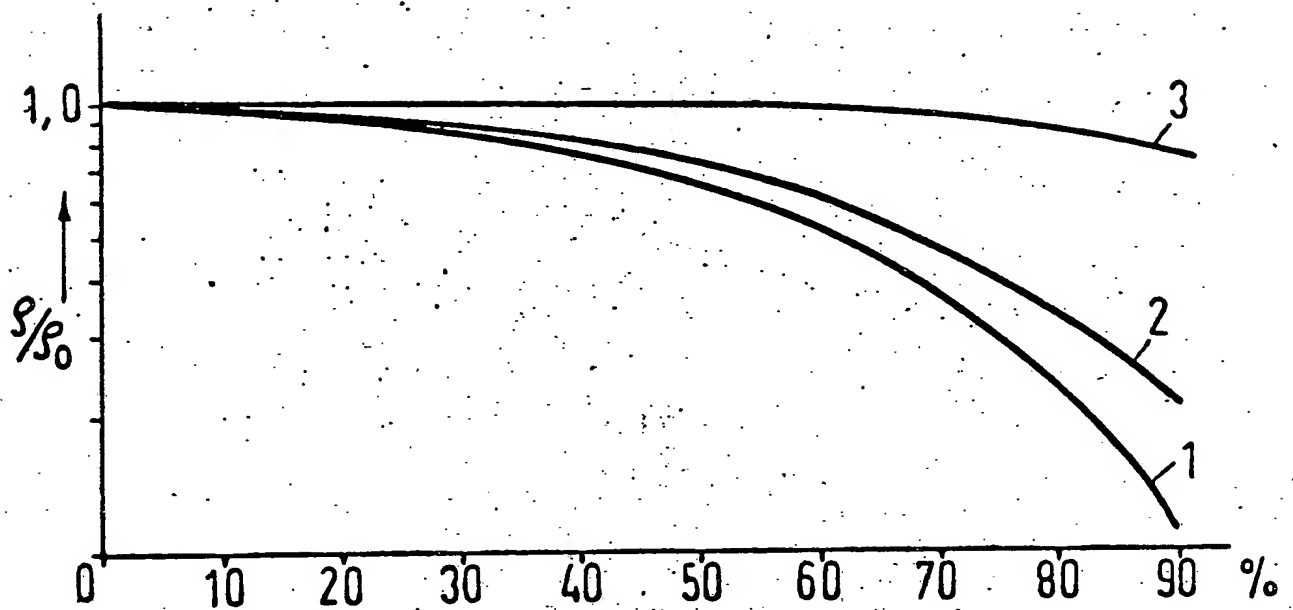
P a t e n t a n s p r ü c h e

- - - - -

1. Verfahren zum Herstellen stabförmiger Siliciumeinkristalle mit über die gesamte Stablänge homogener Antimon-dotierung durch Ziehen aus der Schmelze, bei dem der Einkristall mittels eines Keinkristalls aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze entsprechend gewählten Antimongehaltes gezogen wird, wobei während des Kristallwachstums ein Teil des in der Schmelze befindlichen Antimons verdampft wird und bei dem der Ziehvorgang in einem evakuierbaren Reaktionsgefäß in einer Schutzgasatmosphäre bei vermindertem Druck durchgeführt wird, nach Patent (Pat.Anm. S 104 258 IVc/12g; PA 66/2559), dadurch gekennzeichnet, daß durch programmiertes schrittweises Absenken des Druckes im Reaktionsgefäß während des Ziehvorganges die Abdampftrate der Dotierung so geändert wird, daß die Störstellenkonzentration im gezogenen Kristall nahezu konstant bleibt.
2. Verwendung der nach dem Verfahren nach Patentanspruch 1 hergestellten Siliciumeinkristalle für die Herstellung von Trägerkristallen für epitaktische Aufwachsschichten.
3. Halbleiterbauelemente, hergestellt unter Verwendung von nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Siliciumeinkristallen.

-14-

Fig.1



-10-

Fig.2

